

© 2002 MicroPatent

**MicroPatent® MPI Legal Status Report (By Family)****1. JP6254482A 19940913 PRINTING METHOD****Assignee/Applicant:** TOYOTA MOTOR CORP ; DAIHATSU MOTOR CO LTD ; KANSAI PAINT CO LTD ; OOGI SHOKAI KK**Inventor(s) :** YOKOUCHI KEIICHI ; ISHII MASAHIKO ; SEKI JIRO ; FUJIWARA HIDEAKI ; KUBOTA NAOTAMI**Priority (No,Kind,Date) :** JP4346493 A 19930304 X**Application(No,Kind,Date):** JP4346493 A 19930304**IPC:** 5B 05D 5/00 A**Language of Document:** NotAvailable**Abstract:**

**PURPOSE:** To form a composite layered film excellent in chipping resistance by a four-coat one-bake system.

**CONSTITUTION:** Painting is performed by a four-coat one-bake system wherein vinyl sol paint, chipping-resistant paint, intercoat paint and topcoat paint are applied by a wet-on-wet system to form a composite layered film which is, in turn, cured by one heating. As the chipping-resistant paint, a paint compsn. based on a urethane modified polyester resin (A), a block polyisocyanate (B), a melamine resin (C), an epoxy resin (D) and pigment (E) and characterized by that the content of the pigment (E) is 200-300% by wt. of the sum total amt. of the components (A)-(D) and 43- 75% by vol. of the cured film of the chipping-resistant paint is used.

**Legal Status:** There is no Legal Status information available for this patent

---

**JP1994254482A**

**1994-9-13**

**Bibliographic Fields**

**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平6-254482

(43)【公開日】

平成6年(1994)9月13日

**Public Availability**

(43)【公開日】

平成6年(1994)9月13日

**Technical**

(54)【発明の名称】

塗装方法

(51)【国際特許分類第5版】

B05D 5/00 C 8720-4D

1/36 B 8720-4D

7/14 L

7/24 302 V 8720-4D

P 8720-4D

S 8720-4D

T 8720-4D

C09D175/04 PHP 8620-4J

【請求項の数】

1

【出願形態】

OL

【全頁数】

9

**Filing**

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 6- 254482

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1994 (1994) September 13\*

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1994 (1994) September 13\*

(54) [Title of Invention]

**COATING METHOD**

(51) [International Patent Classification, 5th Edition]

B05D 5/00 C 8720-4D

1/36 B 8720-4D

7/14 L

7/24 302 V 8720-4D

P 8720-4D

S 8720-4D

T 8720-4D

C09D175/04 PHP 8620-4J

[Number of Claims]

1

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

9

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

**JP1994254482A**

**1994-9-13**

特願平5-43464

Japan Patent Application Hei 5- 43464

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成5年(1993)3月4日

1993 (1993) March 4\*

**Parties**

**Applicants**

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000003207

000003207

【氏名又は名称】

[Name]

トヨタ自動車株式会社

**TOYOTA MOTOR CORPORATION (DB 69-056-4737)**

【住所又は居所】

[Address]

愛知県豊田市トヨタ町1番地

Aichi Prefecture Toyota City Toyota-cho 1

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000002967

000002967

【氏名又は名称】

[Name]

ダイハツ工業株式会社

**DAIHATSU MOTOR CO. LTD. (DN 69-053-6099)**

【住所又は居所】

[Address]

大阪府池田市ダイハツ町1番1号

Osaka Prefecture Ikeda City Daihatsu-cho 1-1

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000001409

000001409

【氏名又は名称】

[Name]

関西ペイント株式会社

**KANSAI PAINT CO. LTD. (DB 69-057-2714)**

【住所又は居所】

[Address]

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

Hyogo Prefecture Amagasaki City Kazaki-cho 33\*1\*

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

593043060

593043060

【氏名又は名称】

[Name]

株式会社扇商会

**OHGI-YA CO. LTD. (DN 69-085-9434)**

【住所又は居所】

[Address]

大阪府大阪市北区西天満3丁目13番7号

Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Nishi Tenma 3-13-7

**Inventors**

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

JP1994254482A

1994-9-13

【氏名】

横内 慶一

【住所又は居所】

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

石井 正彦

【住所又は居所】

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

関 二郎

【住所又は居所】

大阪府池田市桃園2丁目1番1号 ダイハツ工業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

藤原 英昭

【住所又は居所】

兵庫県尼崎市神崎町33番1号 関西ペイント株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

久保田 直民

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区西天満3丁目13番7号 株式会社扇商会内

Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

三枝 英二 (外4名)

Abstract

(57)【要約】

【目的】

[Name]

Yokouchi Keiichi

[Address]

Aichi Prefecture Toyota City Toyota-cho 1 Toyota Motor Corporation (DB 69-056-4737) \*

(72) [Inventor]

[Name]

Ishii Masahiko

[Address]

Aichi Prefecture Toyota City Toyota-cho 1 Toyota Motor Corporation (DB 69-056-4737) \*

(72) [Inventor]

[Name]

\* Jiro

[Address]

Osaka Prefecture Ikeda City Momozono 2-1-1 Daihatsu Motor Co. Ltd. (DN 69-053-6099) \*

(72) [Inventor]

[Name]

Fujiwara \*\*

[Address]

Hyogo Prefecture Amagasaki City Kazaki-cho 33\*1\* Kansai Paint Co. Ltd. (DB 69-057-2714) \*

(72) [Inventor]

[Name]

Kubota Naotami

[Address]

Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Nishi Tenma 3-13-7 Ohgi-ya Co. Ltd. (DN 69-085-9434) \*

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Saegusa \*\* (\*4 persons)

(57) [Abstract]

[Objective]

本発明は、4 コート 1 ベイク方式による耐チップング性が優れた複層塗膜を形成し得る塗装方法を提供することを目的とする。

#### 【構成】

本発明の方法は、ビニルソル塗料、耐チップング用塗料、中塗り塗料及び上塗り塗料をウエットオンウエットで塗装し、これらの複層塗膜を一回の加熱で硬化せしめる4コート1ベイク方式による塗装方法であって、該耐チップング用塗料として、(A)ウレタン変性ポリエステル樹脂、(B)ブロックポリイソシアネート化合物、(C)メラミン樹脂、(D)エポキシ樹脂及び(E)顔料を主成分とし、且つ(E)成分の含有率が上記(A)~(D)成分の合計量に対し 200~300 重量%であり、しかも耐チップング用塗料硬化塗膜中 43~75 容量%である塗料組成物を使用することを特徴とする塗装方法である。

#### Claims

##### 【特許請求の範囲】

##### 【請求項 1】

ビニルソル塗料、耐チップング用塗料、中塗り塗料及び上塗り塗料をウエットオンウエットで塗装し、これらの複層塗膜を一回の加熱で硬化せしめる4コート1ベイク方式による塗装方法であって、該耐チップング用塗料として、(A)ウレタン変性ポリエステル樹脂、(B)ブロックポリイソシアネート化合物、(C)メラミン樹脂、(D)エポキシ樹脂及び(E)顔料を主成分とし、且つ(E)成分の含有率が上記(A)~(D)成分の合計量に対し 200~300 重量%であり、しかも耐チップング用塗料硬化塗膜中 43~75 容量%である塗料組成物を使用することを特徴とする塗装方法。

#### Specification

##### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【産業上の利用分野】

本発明は塗装方法に関し、特に4コート1ベイク方式による耐チップング性が優れた複層塗膜の形成方法に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術とその課題】

自動車外面の底部、ロッカー部及びドア下部等に塗装した塗膜は、走行中に跳ね上げられる砂利や小石等の衝撃破壊を受け、塗膜にスリ

this invention designates that coating method which can form multilayer coating where the chipping resistance is superior in 4 coating 1bake system is offered as objective .

#### [Constitution]

paint , intermediate coat paint and topcoat paint for vinyl sol paint , resistance chipping coating itdoes method of this invention , with wet on wet , with coating method , itdesignates (A ) urethane-modified polyester resin , (B ) block polyisocyanate compound , (C ) melamine resin , (D ) epoxy resin and (E ) pigment as main component with 4 coating 1bake system which harden these multilayer coating with one-time heating as paint for said resistance chipping , . At same time content of (E ) component with 200 - 300 weight %,furthermore it is a coating method which designates that paint composition which is 43- 75 volume % in paint cured paint film for resistance chipping is used as featuredescription above (A ) - vis-a-vis total amount of (D ) component .

#### [Claim(s)]

##### [Claim 1]

paint , intermediate coat paint and topcoat paint for vinyl sol paint , resistance chipping coating aredone with wet on wet , with coating method , (A ) urethane-modified polyester resin , (B ) block polyisocyanate compound , (C ) melamine resin , (D ) epoxy resin and (E ) pigment are designated as main component with 4 coating 1bake system whichharden these multilayer coating with one-time heating as paint for said resistance chipping , At same time content of (E ) component description above (A ) -vis-a-vis total amount of (D ) component with 200 - 300 weight % , furthermore coating method . which designates that paint composition which is 43 - 75 volume % in paint cured paint film for resistance chipping is used as feature

#### [Description of the Invention]

##### [0001]

##### [Field of Industrial Application]

this invention regards coating method , it regards formation method of multilayer coating where chipping resistance is superior in especially 4 coating 1bake system .

##### [0002]

##### [Prior Art And Problems To Be Solved By The Invention]

In bottom part , locker section and door bottom etc of automobile outside surface as for coating which coating is done , while running gravel and stone or other impact

キズや斑点状塗膜剥離等が発生する、所謂“チッピング現象”が多く見受けられる。

その結果、塗膜外観が低下すると共に、塗膜剥離部分から錆が速やかに発生する等の不都合があった。

【0003】

従来、このチッピングによる塗膜剥離を防止するために耐チッピング用塗料が使用されている。

例えば、上記の自動車外面は、下塗り塗料(例えばカチオン電着塗料)を塗装し、次いで、ドアより下部にビニルソル塗料を塗装してから、全面に中塗り塗料及び上塗り塗料を塗装する方式において、ビニルソル塗料塗装と中塗り塗装との間に、ドア下部保護の目的でドア下部に耐チッピング用塗料を塗装することは知られている。

斯かる耐チッピング用塗料として、例えば、ポリエステル樹脂又はウレタン変性ポリエステル樹脂にメラミン樹脂又はブロックイソシアネート化合物を配合してなる塗料が多く使用されている。

【0004】

しかしながら、該耐チッピング用塗料は、実用的な耐チッピング性能を得るには約 150  $\mu$ m 以上の厚さに塗装する必要があり、そのために、ビニルソル塗料、耐チッピング用塗料、中塗り塗料及び上塗り塗料による4コート1ベイク仕上げが困難であった。

即ち、従来の耐チッピング用塗料を使用すれば、下記(1)~(3)の欠点を生ずる。

【0005】

(1) 未硬化のビニルソル塗膜に該耐チッピング用塗料を 150  $\mu$ m 以上の厚さに塗装するとタレやワキ等が発生し易く、仮に未硬化のビニルソル塗膜面に該耐チッピング用塗料が塗装できたとしても、該両塗膜を加熱硬化してから中塗り塗装を行なう必要がある。

つまり、いずれにしても結果的には、少なくとも4コート2ベイクになり、塗装工数が煩雑になる。

【0006】

(2) 4コート1ベイクにすると、該耐チッピング塗膜にタレやワキが発生し易いか、又は耐チッピ

ng destruction to leap are received, slip scratch and lump paint peeling etc occur in coating, generally known "chipping phenomenon" \* sees mainly and is received.

As a result, as coating external appearance decreases, there was a or other undesirable where rust occurs rapidly from paint peeling portion.

【0003】

Until recently, paint for resistance chipping is used in order to prevent paint peeling with this chipping.

undercoat (for example cationic electrodeposited paint) coating to do for example above-mentioned automobile outside surface, afternext, from door coating doing vinyl sol paint in bottom, between vinyl sol painting and intermediate coating coating, with objective of door bottom protection coating it has been known in door bottom in system which coating it does intermediate coat paint and topcoat paint in entire surface, that it does paint for the resistance chipping.

As paint for such resistance chipping, combining melamine resin or the blocked isocyanate compound in for example polyester resin, or urethane-modified polyester resin paint which becomes is mainly used.

【0004】

But, paint for said resistance chipping, to obtain practical chipping resistance talent, had necessity coating to do in thickness of approximately 150  $\mu$ m or greater, because of that, 4 coating 1bake finishes were difficult with paint, intermediate coat paint and topcoat paint for vinyl sol paint, resistance chipping.

Namely, if paint for conventional resistance chipping is used, description below (1) - deficiency of (3) is caused.

【0005】

When in (1) uncured vinyl sol coating paint for said resistance chipping the coating is done in thickness of 150  $\mu$ m or greater, drip and crack etc to be easy to occur, assuming, that paint for said resistance chipping coating was possible temporarily in uncured vinyl sol paint film surface, after thermosetting doing said both coatings, it is necessary to do intermediate coating coating.

In other words, in any case in resulting, it becomes at least 4 coating 2bake, coating fabrication steps becomes troublesome.

【0006】

When (2) it makes 4 coating 1bake, drip and crack are easy to occur in said resistance chipping coating, or or chipping

ング性が劣る。

【0007】

(3) 総合的に厚膜となり、車体重量が増加する。

【0008】

而して当業界ではこれらの欠点のない4コート1ベイク方式による耐チップング性が優れた複層塗膜の形成方法の開発が強く望まれている。

【0009】

本発明者らは、上記ビニルソル塗料、耐チップング用塗料、中塗り塗料及び上塗り塗料を用いた4コート方式における上記欠点を解消するために鋭意研究を行なった結果、特定組成の新規な耐チップング用塗料を使用することにより、上記欠点が全て解消され、4コート1ベイク方式が可能になることを知見するに至った。

本発明は、斯かる知見に基づき完成されたものである。

【0010】

即ち、本発明は、必要に応じて下塗り塗装した塗面に、ビニルソル塗料、耐チップング用塗料、中塗り塗料及び上塗り塗料をウエットオンウエットで塗装し、これらの複層塗膜を一回の加熱で硬化せしめる4コート1ベイク方式による塗装方法であって、該耐チップング用塗料として、(A)ウレタン変性ポリエステル樹脂、(B)ブロックポリイソシアネート化合物、(C)メラミン樹脂、(D)エポキシ樹脂及び(E)顔料を主成分とし、且つ該(E)成分の含有率が上記(A)~(D)成分の合計量に対し200~300重量%であり、しかも該耐チップング用塗料硬化塗膜中43~75容量%である塗料組成物を使用することを特徴とする塗装方法に係る。

【0011】

以下に本発明の塗装方法(以下「本方法」と略称することがある)について詳細に説明する。

【0012】

まず、本方法が適用できる基材(被塗物)は特に制限されず、例えば、金属及びプラスチック等が好適であり、更にガラス、木材、無機物質等にも可能である。

resistance is inferior.

【0007】

(3) it becomes thick film comprehensively, vehicle body weight increases.

【0008】

Therefore with this industry development of formation method of multilayer coating where chipping resistance is superior in 4 coating 1bake system which do not have these deficiency is strongly desired.

【0009】

As for these inventors, above-mentioned deficiency all was cancelled by using paint for novel resistance chipping of result and the specific composition which did diligent research in order to cancel the above-mentioned deficiency in paint, intermediate coat paint for above-mentioned vinyl sol paint, resistance chipping and 4 coating system which use topcoat paint, knowledge doing the fact that 4 coating 1bake system become possible reached point of.

this invention is something which is completed on basis of such knowledge.

【0010】

Namely, in paint surface which according to need undercoating coating is done, paint, intermediate coat paint and topcoat paint for vinyl sol paint, resistance chipping coating it does this invention, with the wet on wet, with coating method, it designates (A) urethane-modified polyester resin, (B) block polyisocyanate compound, (C) melamine resin, (D) epoxy resin and (E) pigment as main component with 4 coating 1bake system which harden these multilayer coating with one-time heating as paint for said resistance chipping, At same time content of said (E) component with 200 - 300 weight %, furthermore it relates to coating method which designates that paint composition which is 43 - 75 volume % in paint cured paint film for said resistance chipping is used as feature description above (A) - vis-a-vis total amount of (D) component.

【0011】

You explain in detail below concerning coating method (Below "This method" with there are times when it abbreviates.) of this invention.

【0012】

First, substrate (item being painted) which can apply this method especially is not restricted, for example metal and plastic etc are ideal, furthermore are possible even in glass, wood, inorganic substance etc.

これらは、本方法を適用するに先立って、表面処理や下塗り塗装等を予め施しておくことが好ましい。

例えば、金属にはカチオン電着塗料等の下塗り塗装を行ない、加熱硬化しておくことが好適である。

#### 【0013】

本発明で用いられるビニルゾル塗料は、基材(被塗物)に直接もしくは表面処理や下塗り塗装等が施された面に塗装される塗料である。

該ビニルゾル塗料は、主として、ビニル樹脂粉末、充填材及び可塑剤からなり、更に必要に応じて有機溶剤、着色剤、安定剤、各種添加剤等が配合されてなる分散液である。

#### 【0014】

ここでビニル樹脂粉末としては、例えば、塩化ビニル及び/又は酢酸ビニルを含むホモもしくはコポリマーの粉末等が挙げられる。

共重合せしめるモノマーは、1分子中に1個以上の重合性二重結合を有する化合物であり、例えば(メタ)アクリルエステル、ビニルエステル、芳香族系ビニルモノマー、カルボキシ基含有ビニルモノマー、水酸基含有ビニルモノマー等から選ばれた1種もしくは2種以上が好ましいが、これらのみになんら限定されない。

この粉末の一次粒子の大きさは特に制限されないが、主として粒径10 $\mu$ m以下が適しており、その形状は球形が好ましい。

#### 【0015】

充填剤としては、主として塗料用の着色顔料及び体質顔料等から選ばれる粉末状が好ましい。

具体的には、チタン白、バリタ、沈降性硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、石膏、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、珪藻土、タルク、炭酸マグネシウム、アルミニウムホワイト、シリカ、バライト、リサージ、カーボンブラック、グロスホワイト、マイカ粉等が挙げられるが、これらのみに限定されない。

#### 【0016】

可塑剤としては、フタル酸エステル系、アジピン酸エステル系、リン酸系、二塩基酸ジエステル系、エポキシ系、脂肪酸エステル系、塩素化パラフィン、ポリエステル系等が挙げられる。

#### 【0017】

As for these, this method is applied preceding, it is desirable to administer surface treatment and undercoating coating etc beforehand.

cationic electrodeposited paint or other undercoating coating is done in for example metal, thermosetting it is ideal to do.

#### 【0013】

vinyl sol paint which is used with this invention in substrate (item being painted) directly or is paint which coating is done on surface where surface treatment and undercoating coating etc are administered.

said vinyl sol paint consists of vinyl resin powder, filler and plasticizer mainly, it is a dispersion where furthermore according to need organic solvent, colorant, stabilizer, various additives etc is combined and becomes.

#### 【0014】

You can list homo or powder etc of copolymer which include the for example vinyl chloride and/or vinyl acetate as vinyl resin powder, here.

It copolymerizes and \* as for comonomer, with compound which possesses polymerizable double bond of one or more in 1 molecule, one, two or more kinds which is chosen from for example (meth) acrylic ester, vinyl ester, aromatic type vinyl monomer, carboxyl group-containing vinyl monomer, hydroxy group-containing vinyl monomer etc is desirable, but it is not limited in only these.

size of primary particle of this powder especially is not restricted. particle diameter 10 $\mu$ m or less is suitable mainly, geometry spherical shape is desirable.

#### 【0015】

As filler, powder which is chosen from coloring pigment and extender etc for paint mainly is desirable.

Concretely, you can list titanium white, baryta, precipitated barium sulfate, barium carbonate, calcium carbonate, gypsum, clay, silica, white carbon, silicon algae earth and talc, magnesium carbonate, aluminum white, silica, barite, litharge, carbon black, gloss white, mica decimeter etc, but it is not limited in only these.

#### 【0016】

As plasticizer, you can list phthalic acid ester type, adipic acid ester type, phosphoric acid type, dibasic acid diester system, epoxy, fatty acid ester system and chlorinated paraffin, polyester etc.

#### 【0017】



ビニルソル塗料において、ビニル樹脂粉末、充填剤及び可塑剤の構成比率は特に制限されないが、ビニル樹脂粉末 100 重量部当り、充填剤は 5~150 重量部、可塑剤は 10~100 重量部が好ましい。

## 【0018】

有機溶剤は、上記ビニル樹脂粉末を全くもしくは殆ど溶解しないものであることが好ましく、脂肪族炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、エーテル系溶剤、エーテルエステル系溶剤等が好ましい。

## 【0019】

本発明で用いられる耐チップング用塗料は、上記未硬化のビニルソル塗料塗膜面に塗装される塗料であって、(A)ウレタン変性ポリエステル樹脂、(B)ブロックポリイソシアネート化合物、(C)メラミン樹脂、(D)エポキシ樹脂及び(E)顔料を主成分とし、且つ該(E)成分の含有率が上記(A)~(D)成分の合計量に対し 200~300 重量%であり、しかも該耐チップング用塗料硬化塗膜中 43~75 容量%含有する塗料組成物である。

## 【0020】

(A)成分:ウレタン変性ポリエステル樹脂

これは、ポリエステルポリオールと主としてジイソシアネートとを水酸基過剰の比率で反応させることによって得られる樹脂で、1 分子中に 2 個以上の水酸基を有していることが好ましい。

## 【0021】

ポリエステルポリオールは多塩基酸と多価アルコールとをエステル化反応させてなる 1 分子中に 2 個以上の水酸基を有する樹脂である。

## 【0022】

多塩基酸は 1 分子中に 2 個以上のカルボキシル基を有する化合物で、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの無水物等の芳香族酸;コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸及びこれらの無水物等の脂肪族酸;テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラブロムフタル酸、テトラクロルフタル酸、ヘット酸、ハイミック酸及びこれらの無水物等の脂環族酸、等が挙げられる。

## 【0023】

また、多価アルコールは 1 分子中に 2 個以上の

In vinyl sol paint, proportion of vinyl resin powder, filler or plasticizer especially is not restricted. As for vinyl resin powder per 100 parts by weight, filler as for 5 - 150 parts by weight, plasticizer 10 - 100 parts by weight are desirable.

## 【0018】

As for organic solvent, above-mentioned vinyl resin powder completely or it is desirable to be something which is almost not melted aliphatic hydrocarbon solvent, ketones solvent, ester solvent, ether group solvent, ether ester solvent etc is desirable.

## 【0019】

paint for resistance chipping which is used with this invention, with paint which coating is done, to designate (A) urethane-modified polyester resin, (B) block polyisocyanate compound, (C) melamine resin, (D) epoxy resin and (E) pigment as main component in above-mentioned uncured [piniruzoru] paint paint film surface, at same time content of said (E) component description above (A) - vis-a-vis total amount of (D) component with 200 -300 weight %, Furthermore 43 - 75 volume % in paint cured paint film for said resistance chipping it is a paint composition which is contained.

## 【0020】

(A) component :urethane-modified polyester resin

As for this, diisocyanate with resin which is acquired by fact that it reacts with ratio of hydroxy group excess, it is desirable polyester polyol and mainly to have possessed hydroxy group of 2 or more in 1 molecule.

## 【0021】

polyester polyol esterification reaction doing polybasic acid and polyhydric alcohol, is resin which possesses hydroxy group of 2 or more in 1 molecule which becomes.

## 【0022】

As for polybasic acid with compound which possesses carboxyl group of 2 or more in 1 molecule, you can list for example phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, trimellitic acid, pyromellitic acid and these anhydride or other aromatic acid; succinic acid, adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, maleic acid, fumaric acid, itaconic acid and these anhydride or other aliphatic acid; tetrahydrophthalic acid, hexahydrophthalic acid, tetra bromo phthalic acid, tetrachloro phthalic acid, HET acid, himic acid and these anhydride or other cycloaliphatic acid; etc.

## 【0023】

In addition, as for polyhydric alcohol with compound which

水酸基を有する化合物で、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、水添ビスフェノール A、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン及びペンタエリトリット等が挙げられる。

## 【0024】

これらの多塩基酸及び多価アルコールは、それぞれ 1 種もしくは 2 種以上を使用できる。

更に、カプロラク톤の開環反応によって得られるポリエステル化合物もポリエステルポリオールとして使用できる。

## 【0025】

ウレタン変性ポリエステル樹脂において、上記ポリエステルポリオールとして、上記の芳香族酸等の硬質成分を含む硬質ポリエステル樹脂と、アジピン酸のような脂肪酸、ヘキサングリコール等の直鎖状グリコール及びカプロラクトン等のような軟質成分を含む軟質ポリエステル樹脂とを併用することが好ましい。

その場合、両者の比率は、特に制限されないが、両成分の合計重量に基づいて、硬質ポリエステル樹脂が 10~50 重量%、軟質ポリエステル樹脂が 90~50 重量%の範囲が特に適している。

## 【0026】

ウレタン変性ポリエステル樹脂において、硬質ポリエステル樹脂とは、芳香環(例えば、ベンゼン環やナフタレン環等)を有する化合物を一部もしくは全部に使用してなるポリエステル樹脂であり、一方、軟質ポリエステル樹脂とは、直鎖状グリコール、直鎖状ジカルボン酸及びカプロラク톤を一部もしくは全部に使用してなる、ベンゼン環やナフタレン環等の芳香環を含まないポリエステル樹脂を意味する。

## 【0027】

上記ポリエステルポリオールと反応せしめられるポリイソシアネート化合物は、1 分子中に遊離のイソシアネート基を 2 個以上有する化合物である。

具体的には、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート及びトリメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート;イソホロンジイソシアネート、メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)及びシクロヘキサングリコキシイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート;キシレンジイソシ

possesses hydroxy group of 2 or more in 1 molecule, you can list for example ethyleneglycol, propylene glycol, butylene glycol, hexanediol, diethylene glycol, neopentyl glycol, hydrogenated bisphenol A, glycerine, trimethylol ethane, trimethylolpropane and pentaerythritol etc.

## 【0024】

These polybasic acid and polyhydric alcohol can use one, two or more kinds respectively.

Furthermore, you can use polyester compound which is acquired with ring-opening reaction of caprolactone as polyester polyol.

## 【0025】

In urethane-modified polyester resin, as above-mentioned polyester polyol, it is desirable to jointly use flexible polyester resin which includes aliphatic acid, hexanediol or other straight chain glycol and caprolactone or other flexible component like hard polyester resin and adipic acid which include above-mentioned aromatic acid or other hard component.

In that case, ratio of both is not restricted especially. On basis of total weight of both components, hard polyester resin 10 - 50 weight %, flexible polyester resin a suitable range of 90 - 50 weight % especially.

## 【0026】

In urethane-modified polyester resin, polyester resin which hard polyester resin, using compound which possesses aromatic ring (for example benzene ring and naphthalene ring etc) for part or all, with polyester resin which becomes, on one hand, flexible polyester resin, using straight chain glycol, straight chain dicarboxylic acid and caprolactone for part or all, becomes, does not include benzene ring and naphthalene ring or other aromatic ring is meant.

## 【0027】

Above-mentioned polyester polyol and reaction polyisocyanate compound which is obtained is compound which 2 or more it possesses free isocyanate group in 1 molecule.

Concretely, hexamethylene diisocyanate, trimethyl hexamethylene diisocyanate, lysine diisocyanate and trimethylene diisocyanate or other aliphatic diisocyanate; isophorone diisocyanate, methylene bis (cyclohexyl isocyanate) and you can list cyclohexane diisocyanate or other cycloaliphatic diisocyanate; xylene diisocyanate, toluene diisocyanate, diphenylmethane

アネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート及びビフェニレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート等が挙げられる。

これらは1種もしくは2種以上使用することができる。

このうち、(A)成分には、脂肪族ジイソシアネート等を使用することが特に好ましい。

【0028】

上記ポリエステルポリオールとポリイソシアネート化合物との反応には通常のウレタン化反応の反応条件を広く適用することができる。

【0029】

(A)成分の数平均分子量としては15000~35000の範囲内が、また水酸基価としては50~200の範囲内が好ましい。

【0030】

(B)成分:ブロックポリイソシアネート化合物

これは、ポリイソシアネート化合物が有する遊離のイソシアネート基の殆どもしくは全てを活性水素を有するブロック剤で封鎖してなる化合物であって、ブロック剤の解離温度以上に加熱すると、ブロック剤が解離して、遊離のイソシアネート基が再生し、架橋剤として機能するものである。

【0031】

上記ポリイソシアネート化合物としては、前記(A)成分の調製に使用するのに例示したポリイソシアネート化合物から選ばれる1種もしくは2種以上がいずれも使用できる。

【0032】

ブロック剤としては、イソシアネート基と反応し得る活性水素を有する化合物であって、例えば、フェノール、クレゾール及びブチルフェノール等のフェノール系ブロック剤;ε-カプロラクタム、δ-バレロラクタム及びγ-ブチロラクタム等のラクタム系ブロック剤;メタノール、エタノール、プロパノール、ベンジルアルコール、メトキシメタノール、グリコール酸、乳酸及び乳酸メチル等のアルコール系ブロック剤;ホルムアミドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、ベンゾフェノンオキシム及びシクロヘキサノオキシム等のオキシム系ブロック剤;マロン酸ジメチル、アセト酢酸エチル及びアセチルアセトン等の活性メチレン系ブロック剤;ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、チオフェノ

diisocyanate, naphthalene diisocyanate and biphenylene diisocyanate or other aromatic diisocyanate; etc.

one, two or more kinds you can use these.

Inside this, especially it is desirable in (A) component to use aliphatic diisocyanate etc.

【0028】

reaction condition of conventional urethane forming reaction can be applied to reaction with the above-mentioned polyester polyol and polyisocyanate compound widely.

【0029】

As number average molecular weight of (A) component inside of range of 15000 - 35000, inside range 50 - 200 is desirable in addition as hydroxyl number.

【0030】

(B) component: block polyisocyanate compound

It is something where capped chain doing majority or all of the free isocyanate group which polyisocyanate compound has with blocking agent which possesses active hydrogen, when with compound which becomes, it heats to dissociated temperature or higher of blocking agent, blocking agent doing dissociated, free isocyanate group regeneration does this, functions as crosslinking agent.

【0031】

As above-mentioned polyisocyanate compound, in each case can use one, two or more kinds which is chosen from polyisocyanate compound which was illustrated in order to use for manufacturing aforementioned (A) component.

【0032】

As blocking agent, with compound which possesses active hydrogen which can react with isocyanate group, for example phenol, cresol and butylphenol or other phenol type blocking agent; ε-caprolactam, the δ-valerolactam and the γ-butyrolactam or other lactam you can list blocking agent; methanol, ethanol, propanol, benzyl alcohol, methoxy methanol, glycolic acid, lactic acid and methyl lactate or other alcohol blocking agent; formamide oxime, acetoaldoxime, aceto oxime, benzophenone oxime and cyclohexane oxime or other oxime blocking agent; dimethyl malonate, ethyl acetoacetate and acetylacetone or other active methylene blocking agent; butyl mercaptan, hexyl mercaptan, dodecyl mercaptan, thiophenol and ethyl thiophenol or other mercaptan blocking agent; acetanilide, acrylamide and acetic acid amide or other acid amide type

ール及びエチルチオフェノール等のメルカプタン系ブロック剤;アセトアニリド、アクリルアミド及び酢酸アミド等の酸アミド系ブロック剤、コハク酸イミド及びフタル酸イミド等のイミド系ブロック剤;ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、ナフチルアミン及びカルバゾール等のアミン系ブロック剤;イミダゾール及びエチルイミダゾール等のイミダゾール系ブロック剤;尿素、チオ尿素及びエチレン尿素等の尿素系ブロック剤;亜硫酸ソーダ及び亜硫酸カリ等の亜硫酸系ブロック剤;等が挙げられる。

これらは1種もしくは2種以上使用できる。

このうち、特にラクタム系ブロック剤やオキシム系ブロック剤を使用することが好ましい。

[0033]

(C)成分:メラミン樹脂

メラミンにホルムアルデヒドを反応させてなるメチロール化メラミン、又はこのメチロール化メラミンに炭素数1~6の1価アルコールを反応させてなるエーテル化合物等が使用できる。

炭素数1~6の1価アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール及びこれらの異性体等が挙げられる。

これらのアルコールによるエーテル化はメチロール化メラミンが有するメチロール基の全てをエーテル化(フルエーテル化)してもよいが、部分的であってもよい。

また、上記メチロール化も、メラミン骨格のN原子に結合する水素原子の全てをメチロール化したもの、もしくは部分的にメチロール化してイミノ基(-NH)を残存せしめたものであっても差支えない。

[0034]

特に、(C)成分としては、イミノ基含有メラミン樹脂(エーテル基が併存してもよい)とエーテル化メラミン樹脂(イミノ基含有せず)との混合物を使用することが好ましい。

該両メラミン樹脂の混合比率は特に制限されないが、例えば両成分の合計重量を基準に、イミノ基含有メラミン樹脂が30~50重量%、エーテル化メラミン樹脂が70~50重量%の範囲が適している。

[0035]

(D)成分:エポキシ樹脂

blocking agent, succinimide and phthalic acid imide or other imide blocking agent; diphenylamine, phenyl naphthyl amine, naphthyl amine and carbazole or other amine type blocking agent; imidazole and ethyl imidazole or other imidazole-based blocking agent; urea, thiourea and ethylene urea or other urea type blocking agent; sodium sulfite and potassium sulfite or other sulfurous acid blocking agent; etc.

one, two or more kinds you can use these.

Inside this, especially lactam blocking agent and using oxime blocking agent are desirable.

[0033]

(C) component: melamine resin

formaldehyde reacting, reacting, etherified product etc which becomes can use the monohydric alcohol of carbon number 1~6 for methylolated melamine, or this methylolated melamine which becomes in the melamine.

As monohydric alcohol of carbon number 1~6, you can list for example methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol and these isomer etc.

etherification is good (full etherification) all of methylol group which methylolated melamine has the etherification with these alcohol, but it is good even with partial.

In addition, above-mentioned methylolation, those which all of the hydrogen atom which is connected to N atom of melamine skeleton methylolation are done. Or partially methylolation doing, imino group (-NH) being something which remains, there is not an inconvenience.

[0034]

Especially, imino group-containing melamine resin (ether group may coexist) with etherified melamine resin (imino group-containing it does not do) with it is desirable as the (C) component, to use blend.

mixing ratio of said both melamine resin especially is not restricted. total weight of for example both components imino group-containing melamine resin 30 - 50 weight %, etherified melamine resin range of 70 - 50 weight % are suitable for reference.

[0035]

(D) component: epoxy resin

これは、1 分子中に 2 個以上なエポキシ基を有する樹脂であり、それ自体既知のものが使用できる。

## 【0036】

具体的には、ポリフェノールをエピクロロヒドリンと反応させることによって得られるポリフェノールのグリシジルエーテルが好適である。

ここで使用できるポリフェノールとしては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,2-プロパン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-イソブタン、ビス(4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)-2,2-プロパン、ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,2,2-エタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールノボラック及びクレゾールノボラック等が挙げられる。

このうち、ビスフェノールタイプのものが適している。

## 【0037】

(D)成分としては、エポキシ当量 180~500、好ましくは 180~200 の範囲のものが好ましい。

## 【0038】

(E)成分:顔料

通常の塗料用顔料を使用でき、特に制限はない。

具体的には、チタン白、亜鉛華、カーボンブラック、ベンガラ、シアニングリーン及びシアニンブルー等の着色顔料;亜鉛末、ジンクロメート、ストロンチウムクロメート、塩基性クロム酸鉛及び雲母状酸化鉄等の防錆顔料;炭酸カルシウム、クレー、珪藻土、ホワイカーボン、ベントナイト、タルク、沈降性炭酸マグネシウム、炭酸バリウム及び硫酸バリウム等の体質顔料、等が好適である。

更に、ガラスビーズ及び雲母粉等も使用できる。

このうち、チタン白、珪藻土、炭酸バリウム、タルク、カーボンブラック等を使用することが好ましい。

## 【0039】

本方法で用いられる耐チップング用塗料は上記(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)成分を主成分とするも

As for this, 2 or more with resin which possesses epoxy group, you can use that itself known ones in 1 molecule.

## 【0036】

Concretely, polyphenol glycidyl ether of polyphenol which is acquired by the fact that it reacts with epichlorohydrin is ideal.

for example bis (4 -hydroxyphenyl ) - 2 and 2 -propane , 4, 4-dihydroxy benzophenone , bis (4 -hydroxyphenyl ) - 1 and 1 -ethane , bis (4 -hydroxyphenyl ) - 1 and 1 -isobutane , bis (4 -hydroxy -t- butyl -phenyl ) - 2 and 2 -propane , bis you can list (2 -hydroxy naphthyl ) methane , 1, 5-dihydroxy naphthalene , bis (2 and 4 -dihydroxy phenyl ) methane , tetra (4 -hydroxyphenyl ) - 1, 1, 2 and 2 -ethane , 4, 4\*-dihydroxy diphenylether , 4, 4\*-dihydroxy biphenyl sulfone , phenol novolak and cresol novolak etc as polyphenol which can be used here.

Inside this , those of bisphenol type are suitable.

## 【0037】

As (D ) component , those of range of epoxy equivalent 180~500, preferably 180~200 are desirable.

## 【0038】

(E ) component :pigment

Be able to use pigment for conventional paint , there is not especially restriction.

Concretely, titanium white , zinc white , carbon black , ferric oxide , cyanine green and cyanine blue or other coloring pigment ;zinc dust , zinc chromate , strontium chromate , basic lead chromate and micaceous iron oxide or other rust prevention pigment ;calcium carbonate , clay , silicon algae earth, white carbon , bentonite (DANA 71.3.1a.1-2 ) , talc , sedimentary magnesium carbonate , barium carbonate and barium sulfate or other extender , etc are ideal.

Furthermore, you can use also glass beads and mica decimeter etc.

Inside this , it is desirable to use titanium white , silicon algae earth and barium carbonate , talc , carbon black etc.

## 【0039】

paint for resistance chipping which is used with this method description above (A ) , (B ) , (C ) , (D ) and is something which

のである。

(A)成分は塗膜を形成する基体樹脂であって、ウレタン変性することによって耐チップング性を向上させると共に、他の塗膜の基本的性能を維持する。

(B)及び(C)成分は、加熱により(A)成分と架橋反応する硬化剤(架橋剤)として作用する。

この両成分を併用することによって、塗膜の可撓性と硬化性とのバランスが優れ、140 deg C以下の温度でも十分に架橋硬化し、耐チップング性も良好である、等の技術的効果が得られたのである。

従って、上記両成分のいずれかが欠けても本発明の目的は達成されない。

例えば(B)成分が欠如すると可撓性が不十分となり、それに伴って耐チップング性も低下する。

一方、(C)成分が欠如すると140 deg C以下の加熱温度では架橋反応が十分でなく、チップング剥離が増大し、しかも架橋硬化前に塗膜のタレ抵抗性が低下するので好ましくない。

また、(D)成分は被塗面との付着性を向上させ、それに伴って耐チップング性も向上せしめる。

更に、(E)成分の配合量を上記した範囲に特定することによって、耐チップング性、塗膜のタレ抵抗性等を向上せしめ、しかもワキ発生防止も可能となった等の技術的効果が発揮される。

#### 【0040】

上記耐チップング用塗料における上記(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)成分の構成比率は次の通りである。

#### 【0041】

まず、(A)、(B)、(C)及び(D)成分の合計重量を基準にして、(A)成分は 50~70 重量%、特に 55~65 重量%、(B)成分は 5~20 重量%、特に 8~15 重量%、(C)成分は 10~30 重量%、特に 12~28 重量%及び(D)成分は 1~10 重量%、特に 3~6 重量%が、それぞれ好ましい。

そして、(E)成分は、上記(A)、(B)、(C)及び(D)成分の合計重量に対して 200~300 重量%、好ましくは 220~260 重量%であって、しかも該耐チップ

designates the(E) component as main component .

(A) component as with substrate resin which forms coating , chipping resistance it improves by fact that urethane-modified it does, maintains basic performance of other coating .

(B) and (C) component operates with heating (A) component and curing agent which crosslinking reaction is done (crosslinking agent) as.

By fact that this both components is jointly used, balance of flexibility and curability of coating is superior, even with temperature of 140 deg C or less crosslink curing does in fully , also chipping resistance is satisfactory, or other technical effect acquired.

Therefore, any of above-mentioned both components being lacking, the objective of this invention is not achieved.

When for example (B) component lacks, flexibility becomes insufficient , also the chipping resistance decreases attendant upon that.

On one hand, when (C) component lacks, with heating temperature of 140 deg C or less crosslinking reaction not to be a fully , chipping exfoliation to increase, furthermore because drip resistance of coating decreases before crosslink curing , it is not desirable.

In addition, (D) component chipping resistance improves adhesiveness of coated surface improving, attendant upon that.

Furthermore, by fact that specific it does, drip resistance etc of the chipping resistance , coating improving, furthermore or other technical effect to which also cracking prevention has become possible is shown in range which inscribed compounded amount of (E) component .

#### 【0040】

Description above in paint for above-mentioned resistance chipping (A) , (B) , (C) , (D) and proportion of (E) component is as follows.

#### 【0041】

First, as for (A) component as for 50 - 70 weight % , especially 55 - 65 weight % , (B) component as for 5 - 20 weight % , especially 8 - 15 weight % , (C) component as for 10 - 30 weight % , especially 12 - 28 weight % and (D) component 1 - 10 weight % , especially 3 - 6 weight % , are desirable respectively (A) , (B) , (C) and with total weight of (D) component as reference .

And, as for (E) component , description above (A) , (B) , (C) and vis-a-vis total weight of (D) component with 200 - 300 weight % , preferably 220~260 weight % , furthermore content

ング用塗料によって形成される硬化塗膜中における含有率が 43~75 容量%、特に好ましくは 45~60 容量%である。

(E)成分の含有率が(A)~(D)成分の合計重量に対して 200 重量%より少なくなるとタレやワキ等が発生し易くなり、一方逆に 300 重量%より多くなると塗膜の平滑性、耐チップング性等が低下するので、いずれも好ましくない。

また、硬化塗膜中における(E)成分の含有率が 43 容量%より少なくなるとタレやワキ等が発生し易くなり、一方逆に 75 容量%より多くなると塗膜の平滑性、耐チップング性等が低下するので、いずれも好ましくない。

【0042】

本発明の上記耐チップング用塗料は上記(A)~(E)成分を有機溶剤に混合分散せしめることによって得られる。

これら成分の混合分散は既知の装置や器具を用いて行なうことができる。

該耐チップング用塗料には、(A)~(E)成分に加えて、更に、顔料分散剤、消泡剤、硬化調整剤及び沈降防止剤等を必要に応じて適宜配合できる。

【0043】

本発明の上記耐チップング用塗料は既知の方法で塗装することができ、その膜厚は制限されないが、75~120  $\mu$ m 程度の薄膜でも耐チップング性を十分に向上させることができる。

そして、該塗膜は 125~160 deg C に加熱することによって架橋硬化する。

【0044】

中塗り塗料は、上記耐チップング用塗料の未硬化塗膜面に塗装される塗料であって、それ自体既知のものが使用できる。

【0045】

中塗り塗料としては、例えば、基体樹脂硬化剤及び顔料を有機溶剤に混合分散してなる熱硬化型塗料を挙げることができ、更に必要に応じて塗料用添加剤等が配合されたものであってもよい。

【0046】

基体樹脂としては、水酸基、エポキシ基及びカルボキシ基等から選ばれた 1 種もしくは 2 種以上の官能基を有するアルキド樹脂、ポリエステル

in in cured paint film which is formed with paint for said resistance chipping is 43 - 75 volume %, particularly preferably 45~60 volume %.

When it decreases than 200 weight %, content of (E) component (A) -vis-a-vis total weight of (D) component drip and crack etc to be likely to occur, when on one hand it becomes conversely more than 300 weight %, because smoothness, chipping resistance etc of coating decreases, none is desirable.

In addition, when content of (E) component in in cured paint film decreases than 43 volume % drip and crack etc to be likely to occur, when on one hand it becomes conversely more than 75 volume %, because the smoothness, chipping resistance etc of coating decreases, none is desirable.

[0042]

paint for above-mentioned resistance chipping of this invention description above (A) - is acquired (E) component by fact that the blending it does in organic solvent.

To do making use of known device and tool it is possible the blending of these component.

Furthermore, dispersant, foam inhibitor, curing regulator and antisetling agent etc according to need can be combined appropriately in paint for said resistance chipping (A) - in addition to (E) component.

[0043]

paint for above-mentioned resistance chipping of this invention can do coating with known method, membrane thickness is not restricted. It improves chipping resistance to fully it is possible even with lamella of 75 - 120  $\mu$ m extent.

And, crosslink curing it does said coating by fact that it heats to 125 - 160 deg C.

[0044]

With paint which coating is done, that itself known ones can use intermediate coat paint, for uncured paint film surface of paint for above-mentioned resistance chipping.

[0045]

As intermediate coat paint, blending doing for example substrate resin curing agent and pigment in organic solvent, it can list thermosetting paint which becomes furthermore to be something where the according to need paint additive etc is combined it is possible.

[0046]

As substrate resin, you can list alkyd resin, polyester resin, acrylic resin and these modified resin etc which possess functional group of one, two or more kinds which is chosen

テル樹脂、アクリル樹脂及びこれらの変性樹脂等が挙げられる。

また、硬化剤はこれらの官能基と架橋反応し得る官能基を有する化合物が使用でき、メチロール化及び/又はアルキルエーテル化メラミン樹脂、ポリイソシアネート化合物及びブロックポリイソシアネート化合物等が好ましい。

また顔料は、上記耐チップング用塗料の説明で例示した顔料から選ばれたものが使用できるが、これらのみに限定されない。

#### 【0047】

本方法で使用される中塗り塗料の上記成分の構成比率は目的に応じて任意に選べるが、例えば基体樹脂及び硬化剤は、該両成分の合計固形分重量に基づいて、基体樹脂は 60~80 重量%、硬化剤は 40~20 重量%の範囲が好ましく、顔料は該両成分 100 重量部当り 40~150 重量部が適している。

#### 【0048】

上塗り塗料は、上記中塗り塗料の未硬化塗膜面に塗装される塗料であって、それ自体既知のものが使用できる。

#### 【0049】

上塗り塗料としては、例えば、基体樹脂及び硬化剤を有機溶剤に溶解もしくは分散してなる熱硬化型塗料が好ましく、更に必要に応じて塗料用添加剤等を配合したものも使用できる。

#### 【0050】

基体樹脂としては、耐候性、平滑性及び耐薬品性等の優れた塗膜を形成する水酸基、エポキシ基及びカルボキシル基等から選ばれた 1 種もしくは 2 種以上の官能基を有するポリエステル樹脂、アクリル樹脂及びこれらの変性樹脂等が挙げられる。

また、硬化剤はこれらの官能基と架橋反応し得る官能基を有する化合物が使用でき、メチロール化及び/又はアルキルエーテル化メラミン樹脂、ポリイソシアネート化合物及びブロックポリイソシアネート化合物等が好ましい。

また顔料は、上記耐チップング用塗料の説明で例示した顔料から選ばれたものが使用でき、更にメタリック顔料(例えば、アルミニウム粉、雲母粉、表面被覆雲母粉、雲母状酸化鉄等)等も挙げられるが、これらのみに限定されるものではない。

from hydroxy group, epoxy group and carboxyl group etc.

In addition, curing agent these functional group and be able to use compound which possesses functional group which crosslinking reaction it can do, methylation and/or alkyl etherified melamine resin, polyisocyanate compound and block polyisocyanate compound etc are desirable.

In addition those which are chosen from pigment which was illustrated in explanation of paint for above-mentioned resistance chipping can use pigment, but, it is not limited in only these.

#### 【0047】

It can choose proportion of above-mentioned component of intermediate coat paint which is used with this method in option according to objective, but as for for example substrate resin and curing agent, as for substrate resin as for 60 - 80 weight %, curing agent range of 40 - 20 weight % is desirable on basis of total solid component weight of the said both components, as for pigment said both components per 100 parts by weight 40~150 parts by weight is suitable.

#### 【0048】

With paint which coating is done, that itself known ones can use topcoat paint, for uncured paint film surface of above-mentioned intermediate coat paint.

#### 【0049】

As topcoat paint, dissolution or dispersion doing for example substrate resin and curing agent in organic solvent, thermosetting paint which becomes is desirable, furthermore can use also those which combine according to need paint additive etc.

#### 【0050】

As substrate resin, antiweathering agent, smoothness and chemical resistance or other you can list polyester resin, acrylic resin and these modified resin etc which possess functional group of one, two or more kinds which is chosen from hydroxy group, epoxy group and carboxyl group etc which form coating which is superior.

In addition, curing agent these functional group and be able to use compound which possesses functional group which crosslinking reaction it can do, methylation and/or alkyl etherified melamine resin, polyisocyanate compound and block polyisocyanate compound etc are desirable.

In addition but those which are chosen from pigment which was illustrated in explanation of paint for above-mentioned resistance chipping be able to use pigment, furthermore also metallic pigment (for example aluminum decimeter, mica decimeter, surface coating mica decimeter,



ない。

【0051】

本方法で使用する上塗り塗料の上記成分の構成比率は目的に応じて任意に選べるが、例えば基体樹脂及び硬化剤は、該両成分の合計固形分重量に基づいて、基体樹脂は 50~80 重量%、硬化剤は 50~20 重量%の範囲が好ましく、顔料は該両成分 100 重量部当りメタリック顔料では 10~50 重量部、ソリッドカラーでは 30~100 重量部が適している。

該上塗り塗料は、メタリックタイプもしくはソリッドカラータイプに分類され、目的に応じてこれらから任意に使用できる。

【0052】

本方法は上記各塗料を順次塗装し加熱硬化することによって行なわれる。

具体的には、前記基材に必要なに応じて下塗り塗料等を塗装し硬化させてから、ビニルソル塗料を塗装する。

塗装はエアレス塗装又はロールコーターと塗装で行なうのがよい。

塗装膜厚は任意に選択できるが、通常 200~500  $\mu\text{m}$ 、特に 300~400  $\mu\text{m}$  の範囲が好ましい。

【0053】

次に、このビニルソル塗料の未硬化塗膜面に、上記耐チップング用塗料を塗装する。

塗装は前記エアレス塗装が好適である。

塗装膜厚は任意に選択できるが、通常 70~120  $\mu\text{m}$ 、特に 80~100  $\mu\text{m}$  の範囲が好ましい。

【0054】

更に、この耐チップング用塗料の未硬化塗膜面に、上記中塗り塗料を塗装する。

塗装はエアースプレー塗装又は静電塗装で行なうのがよい。

塗装膜厚は任意に選択できるが、通常 10~40  $\mu\text{m}$ 、特に 10~30  $\mu\text{m}$  の範囲が好ましい。

【0055】

最後に、この中塗り塗料の未硬化塗膜面に、上

micaceous iron oxide etc) etc is listed, it is not something which is limited in only these.

【0051】

It can choose proportion of above-mentioned component of topcoat paint which is used with this method in option according to objective, butas for for example substrate resin and curing agent, as for substrate resin as for 50 - 80 weight %, curing agent range of 50 - 20 weight % is desirable on basis of total solid component weight of the said both components, as for pigment with said both components per 100 parts by weight metallic pigment with 10 - 50 parts by weight, solid color 30 - 100 parts by weight are suitable.

said topcoat paint classification is done in metallic type, or solid color type from these canuse for option according to objective.

【0052】

Above-mentioned each paint sequential coating it does this method and it isdone by fact that thermosetting it does.

Concretely, coating to do according to need undercoat etc in aforementioned substrate ,after hardening, coating it does vinyl sol paint.

As for coating it is good to do with airless coating or roll coater and the coating.

It can select paint film thickness in option, but range of usually 200 -500;mu m, especially 300 - 400;mu m is desirable.

【0053】

Next, in uncured paint film surface of this [piniruzoru] paint, paint for theabove-mentioned resistance chipping coating is done.

coating aforementioned airless coating is ideal.

It can select paint film thickness in option, but range of usually 70 - 120;mu m, especially 80 - 100;mu m is desirable.

【0054】

Furthermore, in uncured paint film surface of paint for this resistance chipping ,above-mentioned intermediate coat paint coating is done.

As for coating it is good to do with air spray painting or electrostatic coating.

It can select paint film thickness in option, but range of usually 10 - 40;mu m, especially 10 - 30;mu m is desirable.

【0055】

Lastly, in uncured paint film surface of this intermediate coat

記上塗り塗料を塗装する。

塗装は前記方法のいずれかでできない得る。

塗装膜厚は任意に選択できるが、通常 20~50  $\mu$  m、特に 25~40  $\mu$  m の範囲が好ましい。

【0056】

上塗り塗装後、これらの 4 層塗膜を硬化させるために、例えば約 130~160 deg C で 10~30 分加熱することが好ましい。

この 1 回の加熱で 4 層塗膜がほぼ硬化し、本発明が目的とする技術的效果を有する複層塗膜を形成される。

【0057】

【発明の効果】

本発明による効果は次の通りである。

【0058】

(1) 4 コート 1 ベイク方式なので、従来の塗装ラインの中に耐チップング用塗料の塗装装置を設置するだけで十分であり、焼付炉の増設は不要である。

しかも従来の 4 コート 1 ベイク方式に比べて工程が簡略された。

【0059】

(2) 4 コート 1 ベイク方式であっても、耐チップング用塗料塗膜にタレやワキ等の発生が全く認められない。

【0060】

(3) 耐チップング用塗料塗膜が薄膜でも耐チップング性が優れているので、塗装物体の軽量化に有効であった。

【0061】

(4) 4 コート 1 ベイク方式なので、熱エネルギーが節約でき、生産性向上が可能となった。

【0062】

【実施例】

本発明の実施例及び比較例について説明する。

尚、以下における「部」及び「%」は、いずれも原則として重量に基づく。

【0063】

I. 試料

paint, above-mentioned topcoat paint coating is done.

It can do coating with any of aforementioned method.

It can select paint film thickness in option, but range of usually 20 - 50;  $\mu$  m, especially 25 - 40;  $\mu$  m is desirable.

【0056】

After topcoat painting, in order to harden these 4 layers coating, 10 - 30 minutes it is desirable with for example approximately 130 - 160 deg C to heat.

4 layers coating harden almost with heating this one time, multilayer coating which possesses technical effect which this invention makes objective is formed.

【0057】

[Effects of the Invention]

Effect as follows is with this invention.

【0058】

Because (1) they are 4 coating 1 bake system, just installs coating device of paint for resistance chipping with fully, addition of baking oven is unnecessary in prior paint line.

Furthermore step simple was done in comparison with conventional 4 coating 1 bake system.

【0059】

(2) With less than 4 coating 1 bake system, it can recognize drip and crack or other occurrence completely in paint coating for resistance chipping.

【0060】

paint coating for (3) resistance chipping being lamella, because the chipping resistance is superior, it was effective to weight reduction of painted article body.

【0061】

Because (4) they are 4 coating 1 bake system, be able to save thermal energy, productivity improvement became possible.

【0062】

[Working Example(s)]

You explain concerning Working Example and Comparative Example of this invention.

Furthermore "part" and "%" in below in each case are based on weight as principle.

【0063】

I. specimen

(1)基材(被塗物):カチオン電着塗料(関西ペイント(株)製、エレクトロン No. HB-200)を塗装し、塗膜を加熱硬化せしめてなる鋼板

(2)ビニルソル塗料:「サンダイン 580DH」(アサヒコーポレーション(株)製、商品名)

(3)耐チップング用塗料:

(A)成分;

硬質ポリエステル樹脂:イソフタル酸 100.53 部、トリメチロールプロパン 17.25 部、1,6-ヘキサジオール 35.73 部及び 1,3-ブチレングリコール 29.49 部を用いてなるポリエステル樹脂。

水酸基価 136、数平均分子量約 1100 であった。

[0064]

軟質ポリエステル樹脂:ポリカプロラクトンポリオール(「プラクセル 308」、ダイセル(株)製、商品名)。

水酸基価 200、数平均分子量約 850 であった。

[0065]

ウレタン変性ポリエステル樹脂:硬質ポリエステル樹脂 39 部、軟質ポリエステル樹脂 50 部及びヘキサメチレンジイソシアネート 11 部を反応させてウレタン変性ポリエステル樹脂を得た。

水酸基価は 86、酸価 5 及び数平均分子量は 2650 であった。

[0066]

(B)成分;

(B-1):εカプロラクタムでフルブロックしたヘキサメチレンジイソシアネート。

[0067]

(B-2):メチルエチルケトンオキシムでフルブロックしたリジンジイソシアネート。

[0068]

(C)成分;

(C-1):イミノ基含有メラミン樹脂(「サイメル 703」、三井サイアナミド(株)製、商品名)

(C-2):アルキルエーテル化メラミン樹脂(「ユーバン 28SE」、三井東圧化学(株)製、商品名、イミノ基含有せず)

(D)成分;

steel plate where coating it does (1) substrate (item being painted):cationic electrodeposited paint (Kansai Paint Co. Ltd. (DB 69-057-2714 ) make, Electon No HB-200 ), thermosetting does coating and becomes

(2) vinyl sol paint : "sander yne 580DH " (Asahi corporation Ltd. make and tradename )

paint : for (3) resistance chipping

(A ) component ;

polyester resin . which becomes hard polyester resin :isophthalic acid 100.53 section and trimethylolpropane 17.25 section, 1 and6 -hexanediol 35.73 section and 1 and 3 -butylene glycol 29.49 making use of section

hydroxyl number 136, number average molecular weight approximately 1100 was.

[0064]

flexible polyester resin :polycaprolactone polyol ("Placel 308 " Daicel Chemical Industries Ltd. (DB 69-054-0729 ) make, tradename ).

hydroxyl number 200, number average molecular weight approximately 850 was.

[0065]

urethane-modified polyester resin :hard polyester resin 39 section, flexible polyester resin 50 section and hexamethylene diisocyanate 11 section reacting,it acquired urethane-modified polyester resin .

As for hydroxyl number 86, as for acid number 5 and number average molecular weight 2650 was.

[0066]

(B ) component ;

(B-1 ) : With the;ε caprolactam full block hexane methylene diisocyanate . which is done

[0067]

With (B-2 ):methylethyl ketone oxime full block lysine diisocyanate . which is done

[0068]

(C ) component ;

(C-1 ):imino group-containing melamine resin ("Cymel 703 " Mitsui Cyanamid Ltd. make and tradename )

(C-2 ):alkyl etherified melamine resin ("U-van 28SE " Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB 69-053-6982 ) make, tradename , imino group-containing it does not do)

(D ) component ;

(D-1):「エポン 828」(シェル化学(株)製、商品名)

(D-1 ): "Epon 828 " (Shell Chemical, Ltd. make and tradename )

(D-2):「エポン 1001」(シェル化学(株)製、商品名)

(D-2 ): "Epon 1001 " (Shell Chemical, Ltd. make and tradename )

(5)(E)成分;チタン白、バリタ、エロジル及びシリカを使用した。

(5) (E ) component ;titanium white , baryta , Aerosil and silica were used.

【0069】

【0069】

これらの(A)~(E)成分を下記表 1 に示した配合比率で混合して耐チップング用塗料を得た。

These (A ) - mixing with mixing ratio which shows (E ) component in thebelow-mentioned Table 1 , it acquired paint for resistance chipping .

【0070】

【0070】

【表 1】

[Table 1]

	(3) -1	(3) -2	(3) -3	(3) -4
A 成分				
名称	A	A	A	A
量	60	67	60	67
B 成分				
名称	(B-1)	(B-2)	(B-1)	(B-1)
量	12	10	12	12
C 成分				
名称	(C-1)	(C-1)	(C-1)	(C-1)
量	9	6	9	9
名称	(C-2)	(C-2)	(C-2)	(C-2)
量	13	12	13	13
D 成分				
名称	(D-1)	(D-2)	(D-1)	(D-1)
量	6	5	6	6
E 成分				
量 1	220	250	180	320
量 2	45	50	45	75

【0071】

【0071】

注)量 1:(A)~(D)成分の合計量に対する重量%

Note: quantity 1: (A ) - weight % for total amount of (D ) component

量 2:硬化塗膜中の顔料の容量%

volume % of pigment in quantitative 2:cured paint film

JP1994254482A

1994-9-13

(A)~(D)成分の配合量は固形分量

(A) - As for compounded amount of (D) component solids content

(3)-1 及び(3)-2 は本方法に該当するが、(3)-3 及び(3)-4 は比較例である。

(3) - 1 and (3) - 2 corresponds to this method , but (3) - 3 and (3) - 4 is Comparative Example .

【0072】

[0072]

		(4)中塗り塗料			
		(4) intermediate coat paint			
(4)	) - 1: アミラックWS TP37 - 1				
4	) - 1: Amiluc WS TP 37- 1				
(4)	) - 2	: DH中塗り HS27			
4	) - 2	: DH intermediate coating H S27			
(5)上塗り塗料					
(5) topcoat paint					
(5) - 1: アミラックWS			60	10黒	
(5) - 1: Amiluc WS			60	10 black	
(5) - 2: マジクロンDHブラックメタリック					
(5) - 2: Magicron DH black metallic					
II. 実施例及		及び比較例			
II. Working Example and		And Comparative Example			

イク方式により塗装した。

coating it did with [iku] system .

【0073】

[0073]

【表 2】

[Table 2]

		実 施 例		比 較 例	
		1	2	1	2
ビニルソル塗料					
	名 称	サンダイン 580DH			
	膜厚 $\mu\text{m}$	300	300	300	300
耐チップング用塗料					
	名 称	(3)-1	(3)-2	(3)-3	(3)-4
	膜厚 $\mu\text{m}$	100	120	100	120
中 塗 り 塗 料					
	名 称	(4)-1	(4)-2	(4)-1	(4)-2
	膜厚 $\mu\text{m}$	15	25	15	25
上 塗 り 塗 料					
	名 称	(5)-1	(5)-2	(5)-1	(5)-2
	膜厚 $\mu\text{m}$	35	35	35	35
加 熱 条 件		140℃、18分			

【0074】

## III.性能試験結果

カチオン電着塗料を塗装し加熱硬化せしめてなる鋼板に、上記ビニルソル塗料、耐チップング用塗料、中塗り塗料及び上塗り塗料を上記表 2 に示した膜厚(硬化塗膜として)になるように塗装し、140 deg C で 18 分加熱し硬化せしめてなる、4コート1ベイク方式による複層塗膜について性能試験を行なった。

その結果を表 3 に示す。

【0075】

【表 3】

【0074】

## III.performance test result

coating it does cationic electrodeposited paint and thermosetting does and in order in the steel plate which becomes, to become paint, intermediate coat paint for above-mentioned vinyl sol paint, resistance chipping and membrane thickness (cured paint film doing) which shows topcoat paint in theabove-mentioned Table 2, coating it does, 18 minutes heats with 140 deg C and hardens and becomes, performance test was done with 4 coating 1bake system concerning multilayer coating.

Result is shown in Table 3.

【0075】

【Table 3】

試 験 項 目	実 施 例		比 較 例	
	1	2	1	2
塗 装 性				
タ レ	なし	なし	あり	あり
ワ キ	なし	なし	あり	あり
塗 膜 性 能				
塗 面 状 態	○	○	×	×
耐 水 性	○	○	○	○
耐 水 後 付 着 性	○	○	○	×

【0076】

試験方法は次の通りである。

【0077】

タレ・ワキ限界膜厚:カチオン電着塗料を塗装し加熱硬化せしめた鋼板を垂直にし、上記ビニルソル塗料をエアレススプレー塗装機(日本グレイ株式会社製、商品名「グラコエアレス塗装機」)で表3に示した膜厚に塗装し、1分経過後に該塗面に各耐チップング用塗料を表3に示した膜厚に塗装し、1分経過後に中塗り塗料を表3に示した膜厚に塗装し、3分経過後に上塗り塗料を表3に示した膜厚に塗装し、7分間室温で放置後、この4層塗膜を、熱風乾燥機で140 deg Cで20分加熱してほぼ同時に硬化せしめてなる塗面を目視で観察し、評価した。

【0078】

塗面状態:上記で得られた4層硬化塗膜面の平滑性、塗膜間の混相による肌あれの有無等を目視で観察し、評価した。

○は平滑性が優れ、肌あれも認められない、×は平滑性が劣り、肌あれ発生も認められることを示す。

【0079】

耐水性:上記で得られた4層硬化塗膜を40 deg Cの温水に240時間浸漬し、取り出し、室温で1時間放置後の塗面を目視で観察し、評価した。

【0076】

test method is as follows.

【0077】

coating it does drip \*crack limit membrane thickness :cationic electrodeposited paint and it makes steel plate which thermosetting is done vertical, coating it does above-mentioned vinyl sol paint in the membrane thickness which with airless spray painting machine (Japan grey KK make and tradename " [gurakoearesu ] painting machine ") is shown in Table 3 , coating it does in membrane thickness which 1 min passage later in said paint surface shows paint for each resistance chipping in Table 3 , coating it does in membrane thickness which 1 min passage later shows intermediate coat paint in Table 3 , coating doing in membrane thickness which 3 min passage later shows topcoat paint in Table 3 , with room temperature between 7 min after leaving, with the hot air dryer 20 minutes heating this 4 layers coating , with 140 deg C and almost hardening simultaneously you observed paint surface which becomes with the visual , evaluation did.

【0078】

With mixed phase between smoothness , coating of 4 layers cured paint film aspects which are acquired at paint surface condition : description above you observed presence or absence etc of skin roughening with visual , evaluation did.

As for 0 smoothness is superior, either skin roughening is not recognized, as for X smoothness being inferior, fact that also skin roughening occurrence is recognized is shown.

【0079】

240 hours it soaked 4 layers cured paint film which are acquired at water resistance : description above in warm water of 40 deg C, removed, with room temperature observed the

JP1994254482A

1994-9-13

時間放置後の塗面を目視で観察し、評価した。

paint surface of 1 hour leaving later with visual , evaluation did.

○はフクレ等の発生が殆んど認められないことを示す。

As for 0 fact that almost it cannot recognize blistering or other occurrence is shown.

【0080】

[0080]

耐水後付着性:上記と同様に水に浸漬し室温で放置後、JISK5400.8.5.3 に準じて、粘着セロハンテープによる剥離試験を行なった。

After water resistant it soaked in same way as adhesiveness : description above in water and with room temperature after leaving, it did peel test with sticky cellophane tape according to JISK5400.8.5.3.

○は剥離が殆ど認められず、×は剥離が著しいことを示す。

0 is not recognized exfoliation almost, X shows fact that exfoliation is considerable.